

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JC879 U.S. PTO  
10/085935  
03/01/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 3月 1日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-056543

出 願 人  
Applicant(s):

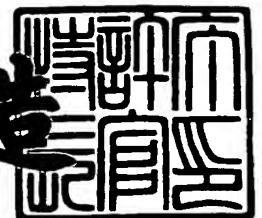
信越化学工業株式会社

#2  
D.C.  
5-15-02

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3076021

【書類名】 特許願

【整理番号】 13024

【提出日】 平成13年 3月 1日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G03F 07/00

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 武田 隆信

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 畠山 潤

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 石原 俊信

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 久保田 透

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 久保田 泰文

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

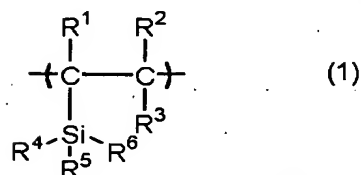
【書類名】 明細書

【発明の名称】 珪素含有高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式（1）及び／又は一般式（2）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。

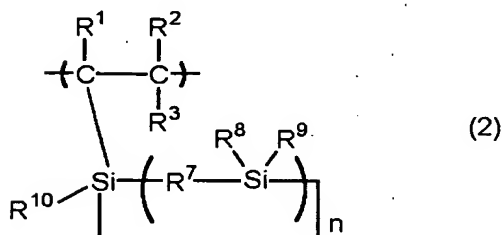
【化1】



（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$  は同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレンで結合している珪素含有基である。

）

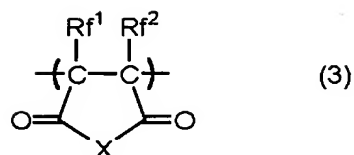
【化2】



（式中、 $\text{R}^7$  は酸素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はアリーレン基である。 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$  は同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。 $n$  は2～10の整数である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  は上記の通りである。）

【請求項2】 更に、一般式（3）で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1記載の珪素含有高分子化合物。

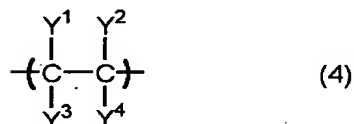
## 【化 3】



(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、又は-NR-である。Rは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はアール基であり、酸不安定基を含んでいてもよい。Rf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。)

【請求項3】 更に、一般式(4)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の珪素含有高分子化合物。

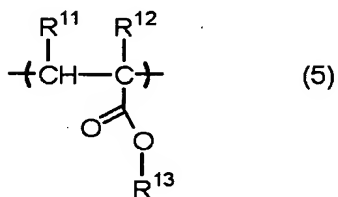
## 【化 4】



(式中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なってもよい。)

【請求項4】 更に、一般式(5)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1、2又は3記載の珪素含有高分子化合物。

## 【化 5】



(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、R<sup>13</sup>は酸不安定基又は密着性基である。)

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項 6】 (1) 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物

(2) 酸発生剤、

(3) 有機溶剤

を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト材料。

【請求項 7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項 6 記載のレジスト材料。

【請求項 8】 更に塩基性化合物を含有す請求項 6 又は 7 記載のレジスト材料。

【請求項 9】 (1) 請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 10】 請求項 9 において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項 11】 請求項 9 において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられるレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な珪素含有高分子化合物、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F<sub>2</sub>エキシマレーザー光(157nm)、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適なレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18 $\mu$ mルールのデバイスの量産も可能となってきている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

## 【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり、0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13 $\mu$ m以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号公報、特開平10-10739号公報、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。更に0.10 $\mu$ m以下の微細化が期待できるF<sub>2</sub>(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリルでは全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160nm付近の透過率が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素炭素2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した(International Work Sh

op 157 nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。透過率を向上するためにはフッ素の導入が効果的であることが示され (J. Vac. Sci. Technol. B 17 (6), Nov/Dec 1999)、レジスト用に多くのフッ素含有ポリマーが提案された (J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4 (2000) p657-664 and Vol. 13 No. 4 (2000) p451-458) が、Kr F 露光におけるポリヒドロキシスチレン及びその誘導体、Ar F 露光におけるポリ(メタ)アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

## 【0004】

一方、従来段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物が必要である。

## 【0005】

シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKr F用シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案された(特開平7-118651号、SPIE vol. 1925 (1993) p377等)。Ar F用としては、シクロヘキシルカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている(特開平10-324748号公報、特開平11-302382号公報、SPIE vol. 3333-07 (1998) p62)。また、珪素含有アクリルモノマーを用いたシリコン含有ポリマーも提案されている(特開平9-110938号公報、J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p435-446)。



## 【0006】

アクリルペンダント型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いということが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として挙げられる。また、シロキサンペンダント型は、現像液をはじき易く、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせた繰り返し単位を含むポリマーの提案がなされている（SPIE vol. 3678 p 214、p 241、p 562）。しかしながら、200nm以下の波長においては、ジシラン以上のシラン化合物は、強い吸収があるため、導入率を多くすると透過率が低下するといった欠点がある。また、酸不安定基珪素を含有させるといった試みも上記以外にもなされているが（SPIE vol. 3678 p 420）、酸脱離性能が低いため、環境安定性が低く、T-トッププロファイルになり易いなどの欠点があった。

## 【0007】

それに対して、本出願人は、先に環状炭化水素基に珪素を導入した酸不安定基を提案した（特願平11-342380号）。このものは、酸脱離性に優れ、T-トッププロファイルの発生などを防止できるという長所があり、更にひとつの環状炭化水素基内に珪素を2個以上導入してドライエッチング耐性を高めることが可能である。また、珪素原子間に炭素原子を存在させ、ジシラン結合を発生させずに、ArFでの透過率を低下させる心配がないという特徴も併せ持つ。

## 【0008】

しかしながら、アクリルペンダント型珪素含有ポリマーの最大の欠点として、ガラス転移点（T<sub>g</sub>）が低いということが挙げられる。化学増幅型レジストは露光後の加熱（PEB）により、酸不安定基の脱離反応を起こすため、少なくとも加熱温度以上のT<sub>g</sub>が必要である。一般的なPEB温度は80～150℃であり、150℃程度のT<sub>g</sub>が必要とされる。T<sub>g</sub>以上の温度でPEBを行うと、熱フローしたポリマーの中を酸が拡散し、現像後のパターン寸法の制御ができなくなるのである。

## 【0009】

更にアクリルペンダント型珪素含有ポリマーの欠点として、測長SEMで観察したときに、測定中にライン寸法が細くなることが挙げられる。これは、電子ビームの照射によりエステル基が切断され、エステルの先が揮発してしまうためである。また、 $F_2$ エキシマレーザー照射により、レジスト膜厚が減少するということが挙げられる。これもVUVレーザーの照射によりエステル基の切断が起こり、体積収縮が起こるのである。VUVレーザーの照射により、エステルにシリコンをペンダントしたポリマーからは、シリコン化合物が揮発してくる可能性がある。シリコン化合物は、投影レンズの表面に堆積され、透過率の低下につながる。特にシリコン化合物の堆積物は、炭化水素系の堆積物に比べて除去が困難であると報告されている。

## 【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたパターンを形成することができるレジスト材料、特に化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規珪素含有高分子化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有するレジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため、アクリルペンダント型でない珪素含有ポリマーを種々検討した結果、従来ビニルシランのような不飽和結合にシリコンがペンダントされたモノマーは、単独でラジカル重合できず、ノルボルネンや、アクリルとの共重合も不可能であったが、無水マレイン酸、マレイミド誘導体、テトラフルオロエチレンに代表される電子密度の低い不飽和結合を有する化合物と、ビニルシランとが共重合可能であることを見出した。更にビニルシランを、珪素を2つ以上含む不飽和基含有シリコンモノマーにすることによって、酸素エッチング耐性を高めることができると考え、シリコンを環状あるいは箱形にすることによって更に酸素エッチング耐性を高めることができることを知見

し、本発明をなすに至った。

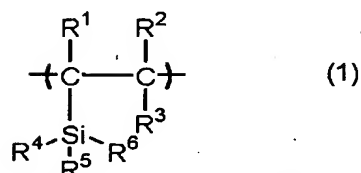
【0012】

即ち、本発明は、下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：

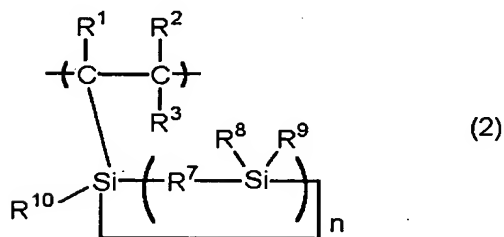
一般式(1)及び／又は一般式(2)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする珪素含有高分子化合物。

【化6】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレンで結合している珪素含有基である。)

【化7】



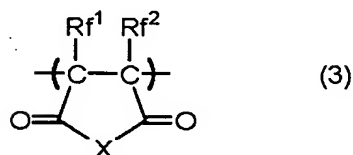
(式中、 $\text{R}^7$ は酸素原子、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はアリーレン基である。 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ は同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。 $n$ は2～10の整数である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は上記の通りである。)

請求項2：

更に、一般式(3)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1

記載の珪素含有高分子化合物。

【化 8】

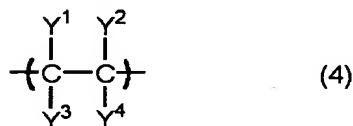


(式中、Xは酸素原子、硫黄原子、又は-NR-である。Rは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又はアリール基であり、酸不安定基を含んでいてもよい。Rf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。)

請求項3：

更に、一般式(4)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の珪素含有高分子化合物。

【化 9】

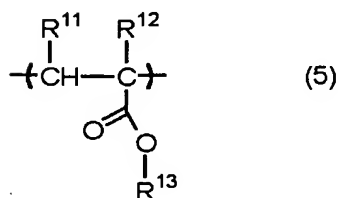


(式中、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なってもよい。)

請求項4：

更に、一般式(5)で表される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1、2又は3記載の珪素含有高分子化合物。

【化 10】



(式中、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もし

くは環状のアルキル基、 $R^{13}$ は酸不安定基又は密着性基である。)

請求項 5 :

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項 6 :

- (1) 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤

を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト材料。

請求項 7 :

更に溶解阻止剤を含有する請求項 6 記載のレジスト材料。

請求項 8 :

更に塩基性化合物を含有す請求項 6 又は 7 記載のレジスト材料。

請求項 9 :

- (1) 請求項 5 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、
  - (2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、
  - (3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程と
- を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項 10 :

請求項 9 において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項 11 :

請求項 9 において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【0013】

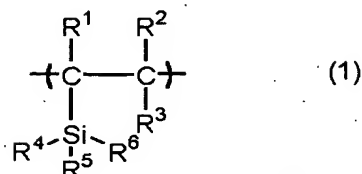
以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の珪素含有高分子化合物は、下記一般式 (1) 及び／又は (2) で表さ

れる繰り返し単位を含むものである。

【0014】

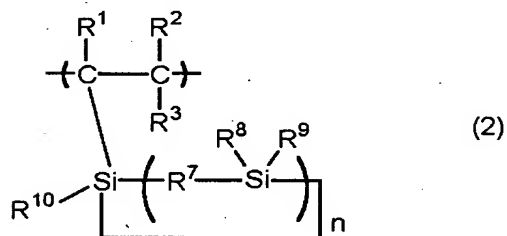
【化11】



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素原子、又は炭素数1～10、特に1～5の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同一又は異種の炭素数1～20のアルキル基、ハロアルキル基、炭素数6～20、特に1～12のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレンで結合している珪素含有基である。)

【0015】

【化12】



(式中、 $\text{R}^7$ は酸素原子、炭素数1～10、特に1～5の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又は炭素数6～20、特に6～12のアリーレン基である。 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ は同一又は異種の炭素数1～10、特に1～5の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又は炭素数6～20、特に6～12のアリール基である。 $n$ は2～10、特に2～8の整数である。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は上記の通りである。)

【0016】

ここで、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、シクロペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル等が挙げられ、ハロアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子、塩素原子

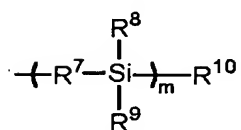
等のハロゲン原子で置換したものが挙げられ、特にフッ素化されたアルキル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 3-ヘプタフルオロプロピル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられ、アルキレン基、アリーレン基としては、上記アルキル基、アリール基から炭素原子に結合した水素原子が1個脱離したものが挙げられる。

【0017】

また、珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基としては、下記のもものが挙げられる。

【0018】

【化13】



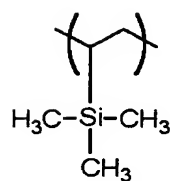
(式中、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^{10}$  は上記と同様の意味を示し、 $m$  は1～10、特に1～6の整数である。)

【0019】

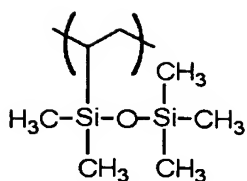
一般式(1)で示される珪素含有繰り返し単位を例示すると、(1)-1～(1)-8に示すものを挙げることができる。

【0020】

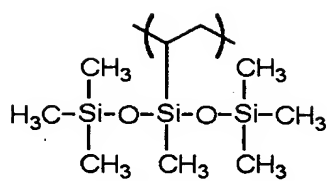
【化 1 4】



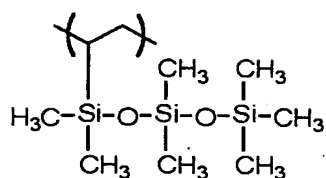
(1)-1



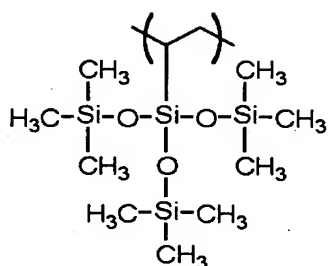
(1)-2



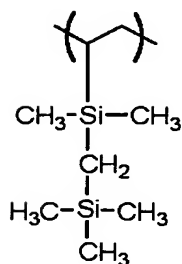
(1)-3



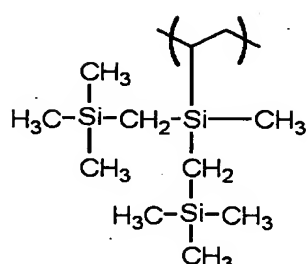
(1)-4



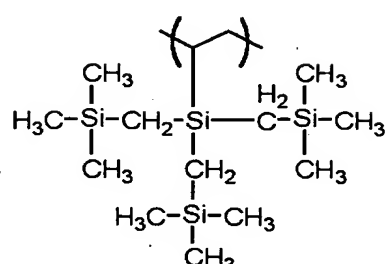
(1)-5



(1)-6



(1)-7



(1)-8

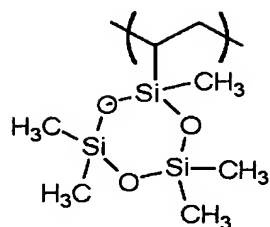
【 0 0 2 1】

また、一般式 (2) で示される珪素含有繰り返し単位を例示すると、(2) - 1 ~ (2) - 4 に示すものを挙げることができる。

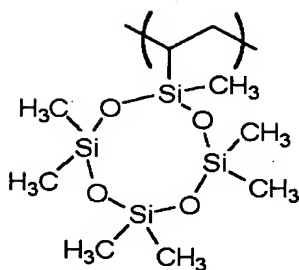
【 0 0 2 2】



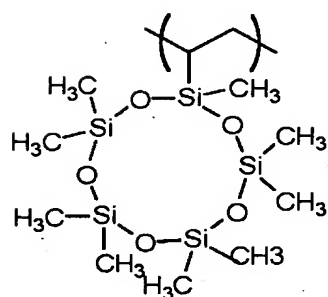
【化 1 5】



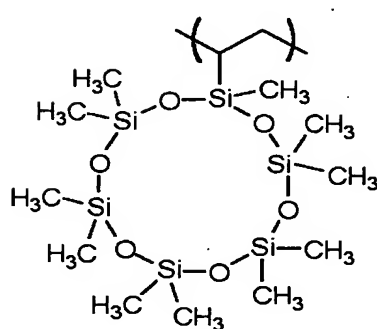
(2)-1



(2)-2



(2)-3



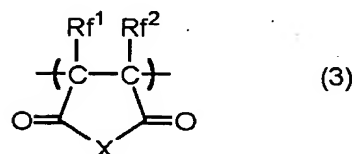
(2)-4

【0023】

本発明の珪素含有高分子化合物は、上記単位（１）、（２）に加えて下記繰り返し単位（３）を含むものとすることができる。

【0024】

【化 1 6】



（式中、Xは酸素原子、硫黄原子、又は－NR－である。Rは水素原子、ヒドロキシ基、炭素数１～１０、特に１～６の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数６～２０、特に６～１０のアリール基であり、酸不安定基を有する基、例えば炭素数３～１２のアルコキシカルボニルアルキル基であってもよい。Rf<sup>1</sup>、Rf<sup>2</sup>は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。）

【 0 0 2 5 】

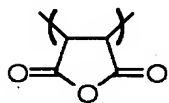
ここで、Rのアルキル基としては、上記と同様のものが挙げられ、アルコキシカルボニルアルキル基としては、 $-R'-COO-R''$ （R'は炭素数1～3のアルキレン基、R''は炭素数1～10、特に1～7の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基）で示されるものが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

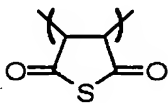
一般式(3)の繰り返し単位を例示すると、(3) - 1 ~ (3) - 11で示されるものを挙げるができる。

【0 0 2 7】

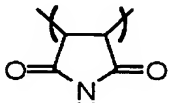
## 【化 1 7】



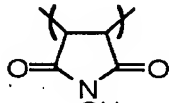
(3)-1



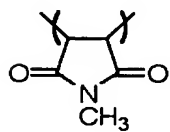
(3)-2



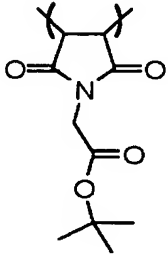
(3)-3



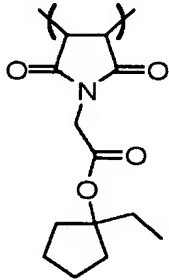
(3)-4



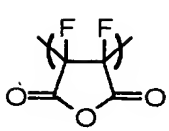
(3)-5



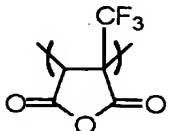
(3)-6



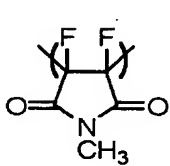
(3)-7



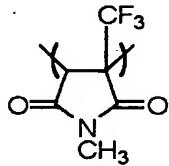
(3)-8



(3)-9



(3)-10



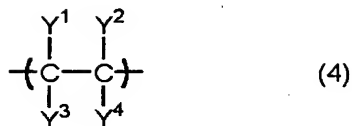
(3)-11

【 0 0 2 8 】

本発明の珪素含有高分子化合物は、更に下記繰り返し単位（４）を含むものとすることができる。

【 0 0 2 9 】

【化 18】



(式中、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、 $\text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^4$  はそれぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、フッ素置換アルキル基、又はフッ素置換アルコキシカルボニル基を示し、同一であっても、異なってもよい。)

【0030】

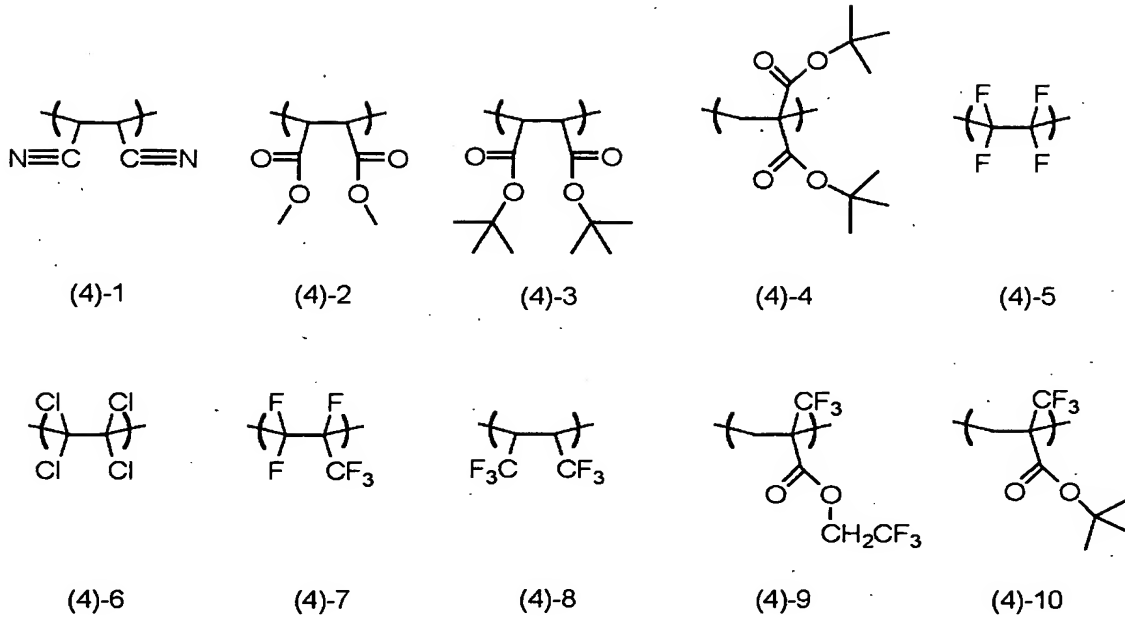
ここで、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^4$  のアルコキシカルボニル基としては、炭素数 2～12 のものが挙げられ、 $-\text{COO}-\text{R}'$  ( $\text{R}'$  は上記と同じ) で示されるものが挙げられる。また、フッ素置換アルキル基としては、炭素数 1～10、特に 1～7 の上述したものが例示され、フッ素置換アルキルエステル基としては、炭素数 1～10、特に 1～7 のもの、例えばトリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基等のフッ素置換アルキルエステル基が挙げられる。

【0031】

一般式 (4) の繰り返し単位を例示すると、(4)-1～(4)-10 で示されるものを挙げることができる。

【0032】

【化 19】

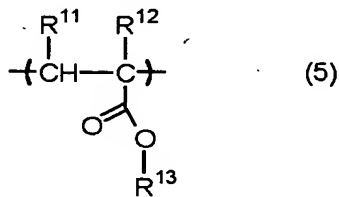


【0033】

更に、本発明の珪素含有高分子化合物は、上記単位に加えて、下記繰り返し単位(5)を含むものとすることができる。

【0034】

【化 20】



(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、 $R^{13}$  は酸不安定基又は密着性基である。)

【0035】

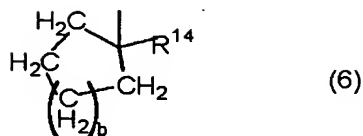
ここで、一般式(5)において、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  としては、 $R^1$ 、 $R^2$  と同様なものが挙げられる。

【0036】

また、 $R^{13}$  の酸不安定基としては種々選定されるが、三級アルキル基が好ましく、特に下記一般式(6)、(7)で示される基が好ましい。

【0037】

【化21】



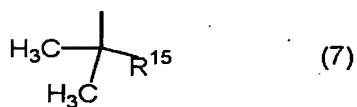
(但し、式中 $R^{14}$ は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、アセチル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基であり、 $b$ は0～3の整数である。)

【0038】

一般式(6)の環状アルキル基としては、5員環がより好ましい。具体例としては、1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-ビニルシクロペンチル、1-アセチルシクロペンチル、1-フェニルシクロペンチル、1-シアノシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、1-イソプロピルシクロヘキシル、1-ビニルシクロヘキシル、1-アセチルシクロヘキシル、1-フェニルシクロヘキシル、1-シアノシクロヘキシルなどが挙げられる。

【0039】

【化22】



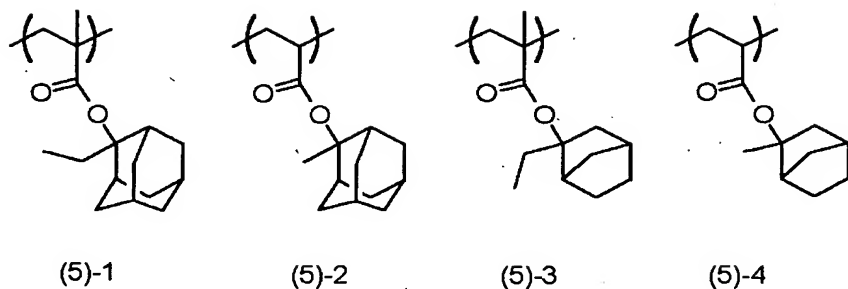
(但し、式中 $R^{15}$ は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、フェニル基、ベンジル基又はシアノ基である。)

【0040】

一般式(7)の具体例としては、 $t$ -ブチル基、1-ビニルジメチル、1-ベンジルジメチル、1-フェニルジメチル、1-シアノジメチルなどが挙げられる。また、式(5)の $R^{13}$ が酸不安定基である繰り返し単位としては、下記式(5)-1～(5)-4で示される三級エステルも好ましい。

【0041】

【化 23】

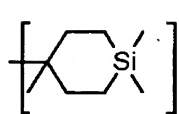


【0042】

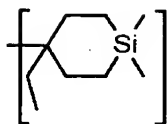
また、 $R^{13}$ の酸不安定基として、下記式(A-7)-1～(A-7)-6、  
(A-8)-1～(A-8)-6に示す珪素含有酸不安定基を用いることができる。

【0043】

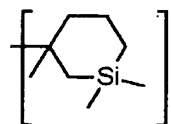
【化 24】



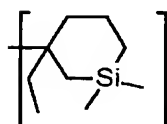
(A-7)-1



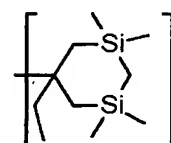
(A-7)-2



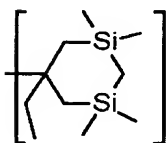
(A-7)-3



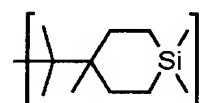
(A-7)-4



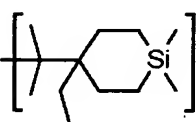
(A-7)-5



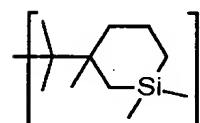
(A-7)-6



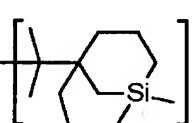
(A-8)-1



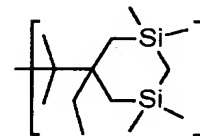
(A-8)-2



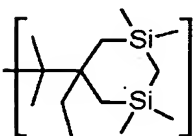
(A-8)-3



(A-8)-4



(A-8)-5



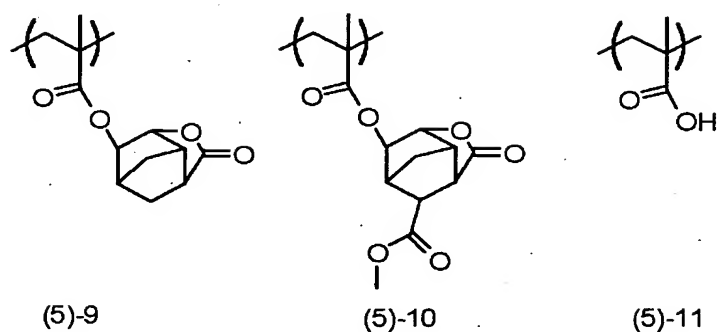
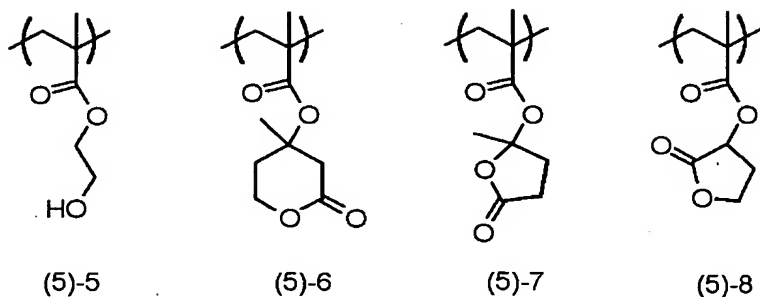
(A-8)-6

【0044】

また、式(5)において、 $R^{13}$ を密着性基とすることにより、本発明の珪素含有高分子化合物の密着性を向上させることができる。 $R^{13}$ が密着性基である場合、式(5)の繰り返し単位を例示すると、下記式(5)-5～(5)-11で示されるものを挙げることができる。

【0045】

【化 25】

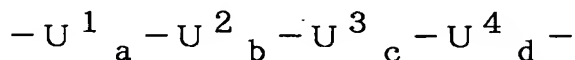


【0046】

これら（メタ）アクリル酸エステルは1種類でも、2種類以上含まれてもよい。

【0047】

本発明の高分子化合物は、式（1）、（2）の珪素含有単位を $U^1$ 、式（3）の単位を $U^2$ 、式（4）の単位を $U^3$ 、式（5）の単位を $U^4$ とした場合、



で表すことができる。

【0048】

この場合、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は、 $a$ は正数、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は0又は正数で、

$0 < a / (a + b + c + d) \leq 0.9$ 、特に  $0.05 \leq a / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、

$0 \leq b / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、 $0 \leq c / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、

$0.1 \leq (b + c) / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、特に  $0.3 \leq (b + c) / (a + b + c + d) \leq 0.7$ 、

$0 \leq d / (a + b + c + d) \leq 0.9$ 、特に  $0.2 \leq d / (a + b + c + d) \leq$



0.8

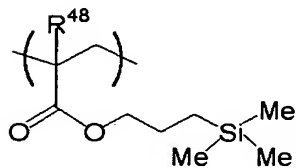
であることが好ましい。a、b、c、dの値を上記範囲内で適宜選定することにより、パターン寸法、パターン形状、エッチング耐性の制御を任意に行うことができる。

【0049】

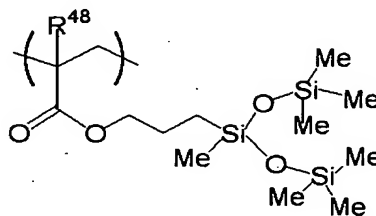
本発明の高分子化合物は、更に珪素含有率を上げて酸素プラズマに対するエッチング耐性を向上させる目的で下記式(Si-1)～(Si-5)で示される繰り返し単位を導入することもできる。

【0050】

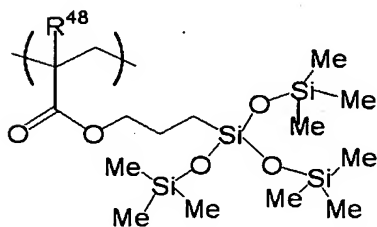
【化26】



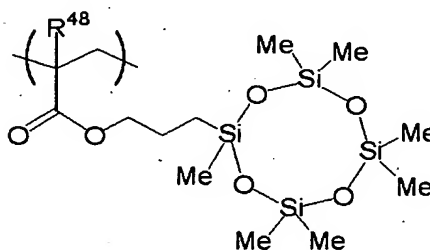
(Si-1)



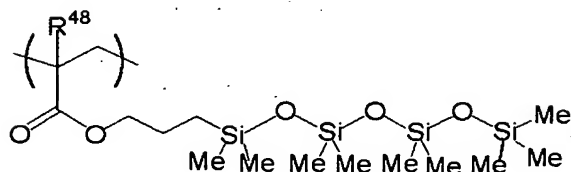
(Si-2)



(Si-3)



(Si-4)



(Si-5)

ここで、 $R^{48}$ は前記定義に同じである。また、Meはメチル基を示す。

【0051】

本発明の高分子化合物は、重量平均分子量が1,000～500,000、好ましくは2,000～30,000であることがよい。重量平均分子量が小さく

ぎるとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、大きすぎるとアルカリ溶解性が低下し、パターン形成後に裾引き現象が生じ易くなってしまう。

## 【 0 0 5 2 】

更に、本発明の高分子化合物において、上記式 (3) ~ (5) の多成分共重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が広い場合は、低分子量や高分子量のポリマーが存在するために、露光後、パターン上に異物が見られたり、パターンの形状が悪化したりするおそれがある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、使用する多成分共重合体の分子量分布は 1.0 ~ 2.0、特に 1.0 ~ 1.5 と狭分散であることが好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

これら本発明の高分子化合物を合成するには、1つの方法としてはビニルシランモノマーと他の (3) ~ (5) の繰り返し単位を与える共重合モノマーを、有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え加熱重合する重合法が挙げられる。重合時に使用する有機溶剤としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 等が例示できる。重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは 50℃ から 80℃ に加熱して重合できる。反応時間としては 2 ~ 100 時間、好ましくは 5 ~ 20 時間である。しかし、これら重合方法に限定されるものではない。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅レジスト材料、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられる。この場合、本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料は、

- (A) 上記高分子化合物からなるベース樹脂、
- (B) 酸発生剤、
- (C) 有機溶剤

を含み、更に好ましくは

(D) 溶解阻止剤、

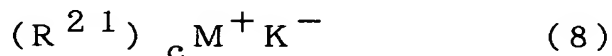
(E) 塩基性化合物

を含むものとすることができる。

#### 【0055】

ここで、本発明のレジスト材料で使用される酸発生剤としては、下記一般式(8)のオニウム塩、式(9)のジアゾメタン誘導体、式(10)のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

#### 【0056】



(但し、 $R^{21}$ は同一でも異なってもよい炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $M^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $c$ は2又は3である。)

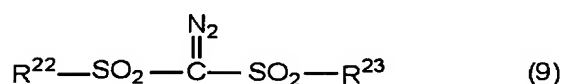
#### 【0057】

$R^{21}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキソシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 $p$ -メトキシフェニル基、 $m$ -メトキシフェニル基、 $o$ -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 $p$ -tert-ブトキシフェニル基、 $m$ -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4

ーフルオロベンゼンスルホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0058】

【化27】



(但し、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ は同一でも異なってもよい炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。

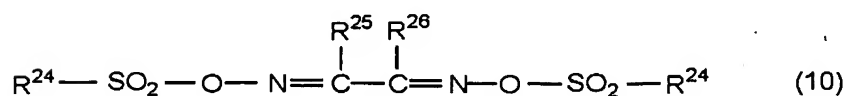
)

【0059】

$R^{22}$ 、 $R^{23}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0060】

【化28】



(但し、 $R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

## 【0061】

$R^{24}$ 、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

## 【0062】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキ

シル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$

-ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*tert*-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (パーフルオロオクタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (シクロヘキサンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (ベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*p*-フルオロベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*p-tert*-ブチルベンゼンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (キシレンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (カンファースルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (*p*-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (*p*-トルエンスルホニル) プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、*p*-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、*p*-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (*p*-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イル-*n*-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (*p-tert*-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (*p-tert*-ブトキシフェニル) スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸 (*p-tert*-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス (*p-tert*-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*p*-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-ブチルスルホニル) ジアゾ

メタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（sec-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（tert-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-（p-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（n-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

## 【0063】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部（重量部、以下同じ）に対して0.2～50部、特に0.5～40部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

## 【0064】

本発明のレジスト材料で使用される有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチ



ル、プロピレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

## 【0065】

本発明のレジスト材料で使用される溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は公知のものを用いることができる。

## 【0066】

分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-(4-フルオロフェニル)メチレンビス[

2, 6-ジフルオロフェノール]、2, 6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2, 6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2, 4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、公知のものが挙げられる。

## 【0067】

好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ))プロパン、2, 2-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)プロパン、4, 4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4'-(1'-

-エトキシエトキシ) フェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、4, 4-ビス (4'-  
 (1' -エトキシプロピルオキシ) フェニル) 吉草酸 *tert*-ブチル、ト  
 リス (4- (2'-テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4- (2'-  
 テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4-*tert*-  
*tert*-ブトキシフェニル) メタン、トリス (4-*tert*-ブトキシカルボニ  
 ルオキシフェニル) メタン、トリス (4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシ  
 メチルフェニル) メタン、トリス (4- (1'-エトキシエトキシ) フェニル)  
 メタン、トリス (4- (1'-エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、1  
 , 1, 2-トリス (4'- (2' -テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル)  
 エタン、1, 1, 2-トリス (4'- (2' -テトラヒドロフラニルオキシ)  
 フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-*tert*-ブトキシフェニル)  
 エタン、1, 1, 2-トリス (4'-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェ  
 ニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'-*tert*-ブトキシカルボニルメチ  
 ルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'- (1'-エトキシエト  
 キシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4'- (1'-エトキシプロピ  
 ルオキシ) フェニル) エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸 1,  
 1-*tert*-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-  
*tert*-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-*tert*-ブチ  
 ルエステル、コール酸-*tert*-ブチルエステル、デオキシコール酸-*tert*-ブチルエ  
 ステル、アダマンタンカルボン酸-*tert*-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-*tert*-  
 ブチルエステル、[1, 1'-ビスシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラ  
 カルボン酸テトラ-*tert*-ブチルエステル] 等が挙げられる。

## 【0068】

本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料  
 中のベース樹脂 100 部に対して 20 部以下、好ましくは 15 部以下である。2  
 0 部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

## 【0069】

また、本発明のレジスト材料で使用する塩基性化合物は、酸発生剤より発生す  
 る酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適

しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載）。

## 【0070】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

## 【0071】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-

ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

## 【0072】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピ

リジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

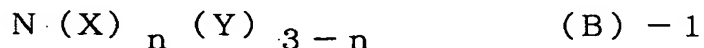
### 【0073】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-

1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノー1、2-プロパンジオール、3-ピロリジノー1、2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

## 【0074】

更に、下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、 $n=1, 2$ 又は $3$ である。側鎖 $X$ は同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖 $Y$ は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、 $X$ 同士が結合して環を形成してもよい。

## 【0075】

ここで、 $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$ は炭素数 $1\sim 4$ の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 $R^{301}$ 、 $R^{304}$ は水素原子、炭素数 $1\sim 20$ の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

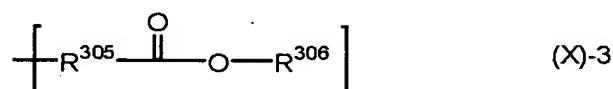
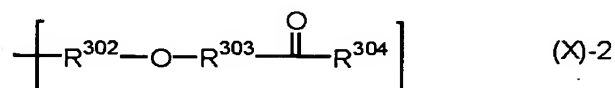
## 【0076】

$R^{303}$ は単結合、炭素数 $1\sim 4$ の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 $R$

306 は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでいてもよい。

【0077】

【化 29】



【0078】

一般式 (B) - 1 で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス (2-メトキシメトキシエチル) アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (2-メトキシエトキシメトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-メトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシエトキシ) エチル} アミン、トリス {2- (1-エトキシプロポキシ) エチル} アミン、トリス [2- {2- (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ} エチル] アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー 1, 10-ジアザビシクロ [8. 8. 8] ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー 1, 10-ジアザビシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー 7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザー 12-クラウン-4、1-アザー 15-クラウン-5、1-アザー 18-クラウン-6、トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-イソブチリルオキシエチル) アミン、トリス (2-バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミ



ン、トリス（２－メトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス（２－tert-ブトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス〔２－（２－オキソプロポキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－（メトキシカルボニルメチル）オキシエチル〕アミン、トリス〔２－（tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ）エチル〕アミン、トリス〔２－（シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ）エチル〕アミン、トリス（２－メトキシカルボニルエチル）アミン、トリス（２－エトキシカルボニルエチル）アミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（メトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－（メトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（エトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－（エトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（２－メトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－（２－メトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（２－ヒドロキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－（２－アセトキシエトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－〔（メトキシカルボニル）メトキシカルボニル〕エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－〔（メトキシカルボニル）メトキシカルボニル〕エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（２－オキソプロポキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－（２－オキソプロポキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－（テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－〔（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）オキシカルボニル〕エチルアミン、N，N－ビス（２－アセトキシエチル）２－〔（２－オキソテトラヒドロフラン－３－イル）オキシカルボニル〕エチルアミン、N，N－ビス（２－ヒドロキシエチル）２－（４－ヒドロキシブトキシカルボニル）エチルアミン、N，N－ビス（２－ホルミルオキシエチル）２－（４－ホルミルオキシブトキシ

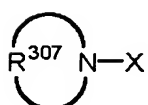
カルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-メトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-アセトキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-メトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-メチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-メチルビス (2-ピバロイルオキシキシエチル) アミン、N-エチルビス [2- (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N-エチルビス [2- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 $\beta$ - (ジエチルアミノ) - $\delta$ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0079】

更に、下記一般式 (B) - 2 に示される環状構造を持つ塩基性化合物の 1 種あるいは 2 種以上を添加することもできる。

【0080】

【化 30】



(B)-2

(式中、Xは前述の通り、R<sup>307</sup>は炭素数2~20の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個ある

いは複数個含んでいてもよい。)

【0081】

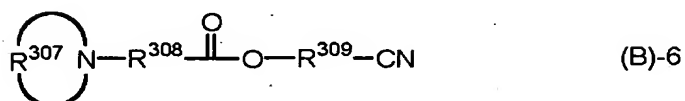
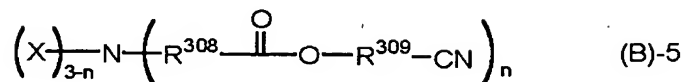
式(B)-2として具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、1-[2-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ)エチル]モルホリン、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 $\alpha$ -(1-ピロリジニル)メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -ピペリジノ- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\beta$ -モルホリノ- $\delta$ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0082】

更に、一般式 (B) - 3 ~ (B) - 6 で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0083】

【化31】



(式中、X、 $\text{R}^{307}$ 、 $n$ は前述の通り、 $\text{R}^{308}$ 、 $\text{R}^{309}$ は同一又は異種の炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基である。)

【0084】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シ

アノエチル) -N-(2-ホルミルオキシエチル) -3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) -N-(2-メトキシエチル) -3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) -N-[2-(メトキシメトキシ)エチル] -3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) -N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) -3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) -N-(2-シアノエチル) -3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) -N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) -3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル) -N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N, N-ビス(2-シアノエチル) -3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) -3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) -3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル) -N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル) -N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル] アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル) -N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) -N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(シアノメチル) アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ピペリジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニ

リル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

## 【0085】

なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

## 【0086】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

## 【0087】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられ

る。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

#### 【0088】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、10秒～10分間、好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、30秒～5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長 $300 \text{ nm}$ 以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量 $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 程度、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、10秒～5分間、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、30秒～3分間ポストエクスポージャバーク（PEB）する。更に、 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは $2 \sim 3\%$ のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも $254 \sim 120 \text{ nm}$ の遠紫外線又はエキシマレーザー、特に $193 \text{ nm}$ のArF、 $157 \text{ nm}$ のF<sub>2</sub>、 $146 \text{ nm}$ のKr<sub>2</sub>、 $134 \text{ nm}$ のKrAr、 $121 \text{ nm}$ のAr<sub>2</sub>などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができ

ない場合がある。

#### 【0089】

図1は、露光、PEB、現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッチングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッチングによって被加工膜の加工を行う方法を示す。ここで、図1(A)において、1は下地基板、2は被加工基板( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiN}$ 等)、3は有機膜(ノボラック、ポリヒドロキシスチレン等)、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1(B)に示したように、このレジスト層の所用部分を露光5し、更に図1(C)に示したようにPEB、現像を行って露光領域を除去し、更に図1(D)に示したように酸素プラズマエッチング、図1(E)に示したように被加工基板エッチング(CF系ガス)を行って、パターン形成することができる。

#### 【0090】

ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とする $\text{SO}_2$ や $\text{N}_2$ ガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工は、被加工膜が $\text{SiO}_2$ や $\text{Si}_3\text{N}_4$ であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスは $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CF}_2\text{F}_2$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_5\text{F}_{12}$ などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タンゲステンシリサイド、 $\text{TiN}/\text{Al}$ などの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

#### 【0091】

本発明の珪素含有レジストは、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもできる。



## 【 0 0 9 2 】

図 2 は、これを示すもので、図 2 (A) において、1 は下地基板、6 は被加工基板、4 は上記したレジスト層であり、図 2 (B)、(C) に示したように、露光 5 及び P E B、現像を行った後、図 2 (D) に示したように被加工基板エッチング (C 1 系ガス) を行うことができるもので、このように被加工膜直上に本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

## 【 0 0 9 3 】

## 【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300 nm 以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた 2 層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超 L S I 製造用の微細パターン形成材料として好適である。

## 【 0 0 9 4 】

## 【実施例】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

## 【合成例 1】

200 mL のフラスコに無水マレイン酸 19.8 g、トリメチルビニルシラン 20.2 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 4.0 g 加え、 $55^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 5 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 29 g を得た。

## 【 0 0 9 5 】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

無水マレイン酸：トリメチルビニルシラン＝43.7：56.3

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 4,600

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.48

これを (poly-A) とする。

【0096】

#### [合成例2]

200 mL のフラスコに N-メチルマレイミド 21.1 g、トリメチルビニルシラン 20.5 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^\circ\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) を 4.1 g 加え、 $55^\circ\text{C}$  まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 5 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40^\circ\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 31 g を得た。

【0097】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

#### 共重合組成比

N-メチルマレイミド：トリメチルビニルシラン＝48.2：51.8

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 5,200

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.56

これを (poly-B) とする。

【0098】

#### [合成例3]

200 mL のフラスコにフマロニトリル 16.1 g、トリメチルビニルシラン 21.9 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 40 g 添加した。この反応容器を

窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を3.3 g加え、 $55^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン5 mLを加えて希釈後、メタノール4.5 L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥し、白色重合体22 gを得た。

## 【0099】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

フマロニトリル：トリメチルビニルシラン=49.5 : 50.5

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 3,800

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.47

これを (poly-C) とする。

## 【0100】

## [合成例4]

100 mLのオートクレーブ反応容器にトリメチルビニルシラン21.1 g、溶媒としてテトラヒドロフランを40 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、テトラフルオロエチレンガスを30 g注入し、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を3.3 g加え、 $55^{\circ}\text{C}$ まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液を窒素置換後、メタノール4.5 L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $30^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥し、白色重合体14 gを得た。

## 【0101】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

テトラフルオロエチレン：トリメチルビニルシラン=52.3 : 47.7

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 8,200

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.68

これを (poly-D) とする。

#### 【0102】

##### 〔合成例5〕

200 mL のフラスコに無水マレイン酸 10.2 g、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン 29.9 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 2.1 g 加え、 $55^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 5 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 28 g を得た。

#### 【0103】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

##### 共重合組成比

無水マレイン酸：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン = 48.9 : 51.1

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 8,200

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.36

これを (poly-E) とする。

#### 【0104】

##### 〔合成例6〕

200 mL のフラスコに無水マレイン酸 9.7 g、ビスー(トリメチルシリルメチル)ビニルメチルシラン 29.2 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 10 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 2.2 g 加え、 $55^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 5 mL を加えて希釈後、イソプロ

ピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体 21 g を得た。

## 【0105】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：ビスー（トリメチルシリルメチル）ビニルメチルシラン = 51  
. 2 : 48. 8

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 7600

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.41

これを (poly-F) とする。

## 【0106】

## [合成例 7]

200 mL のフラスコに無水マレイン酸 13.6 g、トリメチルビニルシラン 13.9 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 12.6 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 20 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3.4 g 加え、55℃まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 10 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体 33 g を得た。

## 【0107】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：トリメチルビニルシラン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 43.6 : 24.6 : 31.8

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 15,000

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.3

これを (poly-G) とする。

【0108】

〔合成例 8〕

200 mL のフラスコに無水マレイン酸 8.1 g、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン 24.3 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 7.5 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 10 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 2.1 g 加え、 $55^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 10 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、 $40^{\circ}\text{C}$  で減圧乾燥し、白色重合体 27 g を得た。

【0109】

得られた重合体を  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC 測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン：メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル = 39.7 : 19.3 : 41.0

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 14,700

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 2.2

これを (poly-H) とする。

【0110】

〔合成例 9〕

200 mL のフラスコに無水マレイン酸 8.7 g、ビス- (トリメチルシリルメチル) ビニルメチルシラン 27.2 g、メタクリル酸 1-エチルシクロペンチルエステル 4.1 g、溶媒としてテトラヒドロフランを 10 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、 $-70^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 2.2 g 加え、 $55^{\circ}\text{C}$  まで昇温後、25 時間反応させた

。この反応溶液にアセトン10 mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール4.5 L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体24 gを得た。

## 【0111】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：ビスー（トリメチルシリルメチル）ビニルメチルシラン：メタクリル酸1-エチルシクロペンチルエステル=35.4：15.2：49.4

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 10,800

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.89

これを (poly-I) とする。

## 【0112】

## [合成例10]

200 mLのフラスコに無水マレイン酸7.5 g、ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン22.1 g、メタクリル酸1-エチルアダマンチルエステル9.9 g、溶媒としてテトラヒドロフランを10 g添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素ブローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)を2.0 g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン10 mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール4.5 L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過後、40℃で減圧乾燥し、白色重合体30 gを得た。

## 【0113】

得られた重合体を $^{13}\text{C}$ 、 $^1\text{H}$ -NMR、及び、GPC測定したところ、以下の分析結果となった。

共重合組成比

無水マレイン酸：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン：メタクリル酸1-エチルアダマンチルエステル=49.4：15.4：35.2

重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 16,600

分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.89

これを (poly-J) とする。

#### 【0114】

〔ポリマー合成比較例1〕メタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチルとメタクリル酸5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イル共重合体(7:3)の合成

ポリマー合成例1と同様の方法で合成を行った。

#### 【0115】

光散乱法により重量平均分子量が11,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=  $M_w/M_n$ )が1.65の重合体であることが確認できた。更に、<sup>1</sup>H NMRを測定することにより、ポリマー中に7:3で含まれていることが確認できた。

#### 【0116】

〔ポリマー合成比較例2〕メタクリル酸3-[トリス(トリメチルシリロキシ)シリル]プロピルとメタクリル酸t-ブチルエステルとメタクリル酸5-オキソ-オキサトリシクロ[4.2.1.0<sup>3,7</sup>]ノナン-2-イル共重合体(2:5:3)の合成

ポリマー合成例1と同様の方法で合成を行った。

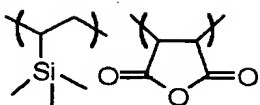
光散乱法により重量平均分子量が13,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度(=  $M_w/M_n$ )が1.78の重合体であることが確認できた。更に、<sup>1</sup>H NMRを測定することにより、ポリマー中に2:5:3で含まれていることが確認できた。

#### 【0117】

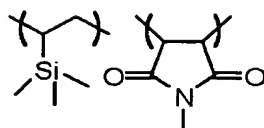
以下に合成したポリマーの構造式を示す。



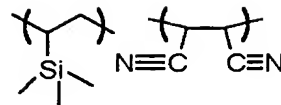
【化 3 2】



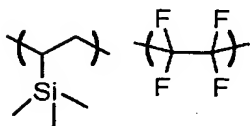
poly-A



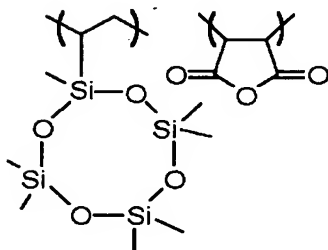
poly-B



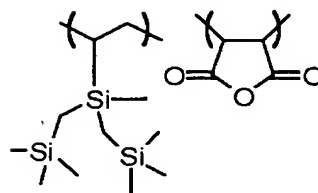
poly-C



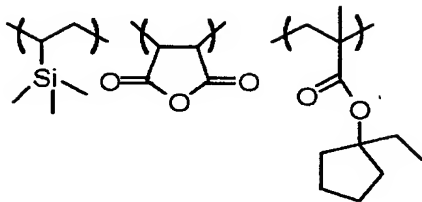
poly-D



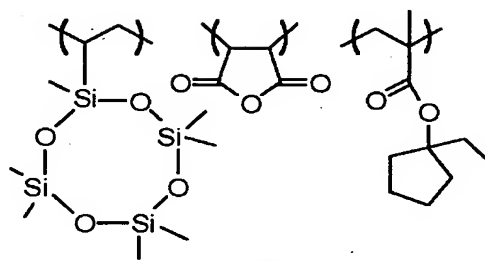
poly-E



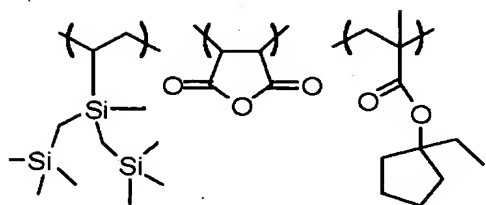
poly-F



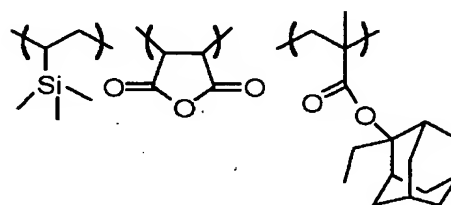
poly-G



poly-H



poly-I



poly-J

【0118】

<ドライエッチング試験>

得られたポリマー 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5 g に十分に溶解させ、0.1  $\mu$ m のフィルターで濾過して、ポリマー溶液を製した。

ポリマー溶液をシリコンウエハーに塗布して、100℃で90秒間バークして

500nm厚みのポリマー膜を作製した。

次にポリマー膜を作製したウエハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

【0119】

(1)  $O_2$  ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【表1】

チャンバー圧力	60Pa
RFパワー	600W
Arガス流量	40ml/min
$O_2$ ガス流量	60ml/min
ギャップ	9mm
時間	60sec

【0120】

(2)  $Cl_2/BCl_3$  系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

【表2】

チャンバー圧力	40Pa
RFパワー	300W
ギャップ	9mm
$Cl_2$ ガス流量	30ml/min
$BCl_3$ ガス流量	30ml/min
$CHF_3$ ガス流量	100ml/min
$O_2$ ガス流量	2ml/min
時間	60sec

【0121】

エッチング試験結果を表3に示す。

【表 3】

ポリマー名	O <sub>2</sub> ガスエッチング速度 (nm/min)	Cl <sub>2</sub> /BCl <sub>3</sub> 系ガス エッチング速度 (nm/min)
poly-A	232	218
poly-B	250	240
poly-C	180	177
poly-D	380	250
poly-E	170	190
poly-F	150	160
poly-G	520	106
poly-H	480	108
poly-I	110	210
poly-J	180	350
比較例ポリマー1	580	380
比較例ポリマー2	620	420

## 【0122】

## ＜レジスト評価例＞

ポリマーG～Jで示されるシリコンポリマー、PAG1, 2で示される酸発生剤、DRI1, 2で示される溶解阻止剤をFC-430（住友スリーエム（株）製）0.01重量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶媒1,000重量部に表4に示す組成で十分に溶解させ、0.1μmのテフロン製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。

## 【0123】

シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOFPR-800（東京応化工業（株）製）を塗布し、300℃で5分間加熱し、硬化させて0.5μmの厚みにした。その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜（DUV-30）をスピンコートして100℃、30秒、200℃、60秒バークして55nmの厚みにした。

## 【0124】

次にレジスト液を硬化させたDUV-30ノボラックレジスト上へスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間バークして0.2μ

mの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製，NA 0.60）を用いて露光し、100℃で90秒間ベーク（PEB）し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）で30秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表4に示す。

評価方法：

0.20  $\mu$ mのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量を最適露光量（＝感度）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

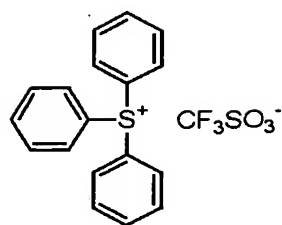
【0125】

【表4】

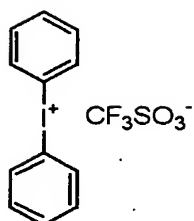
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶剤 (重量部)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 ( $\mu$ m)
poly-G (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	26	0.16
poly-H (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	20	0.17
poly-I (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	24	0.18
poly-J (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	28	0.15
poly-G (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	—	PGMEA (1,000)	16	0.18
poly-G (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	28	0.17
poly-G (100)	PAG1 (2)	AAA (0.2)	—	PGMEA (1,000)	33	0.16
poly-G (100)	PAG1 (2)	AACN (0.2)	—	PGMEA (1,000)	35	0.16
poly-H (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI1	PGMEA (1,000)	22	0.17
poly-I (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI2	PGMEA (1,000)	22	0.17

【0126】

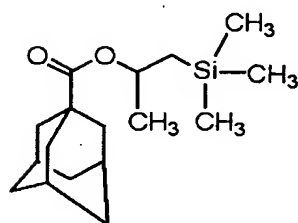
【化 3 3】



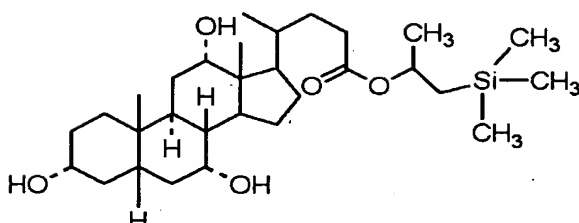
PAG1



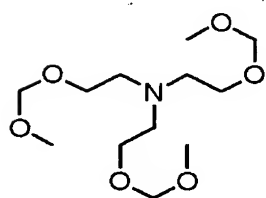
PAG2



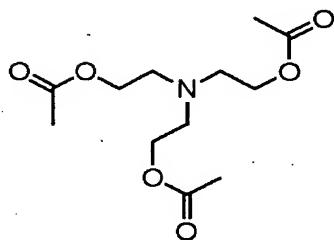
DRI1



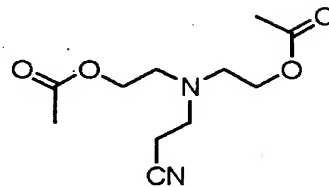
DRI2



TMMEA



AAA



AACN

【図面の簡単な説明】

【図 1】

酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【図 2】

塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【符号の説明】

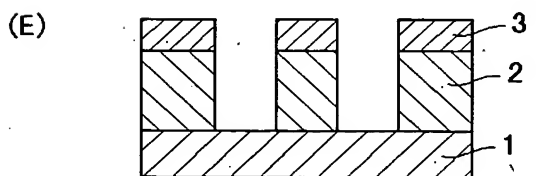
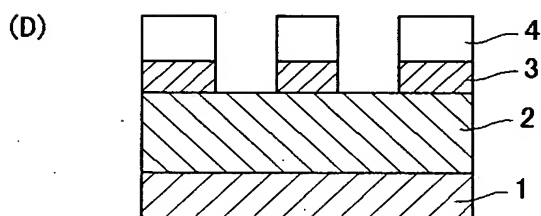
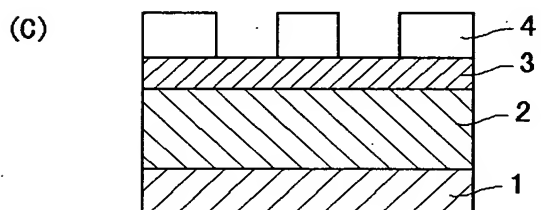
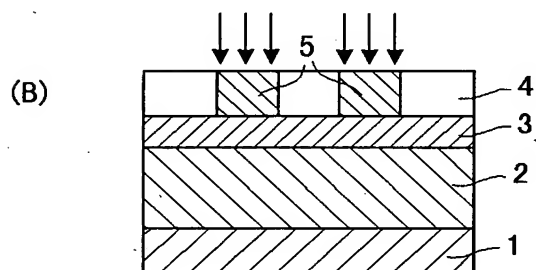
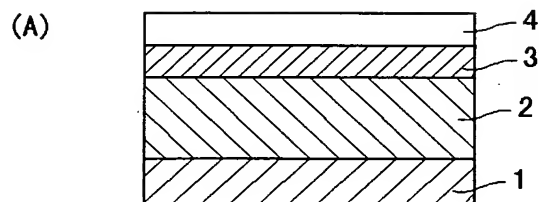
- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層
- 5 露光

6 被加工基板

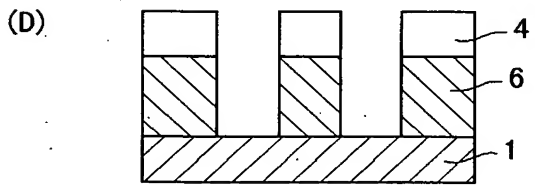
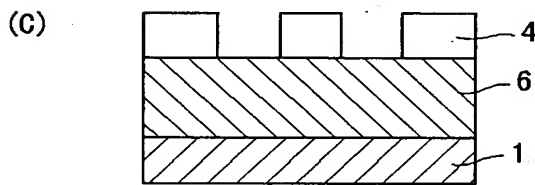
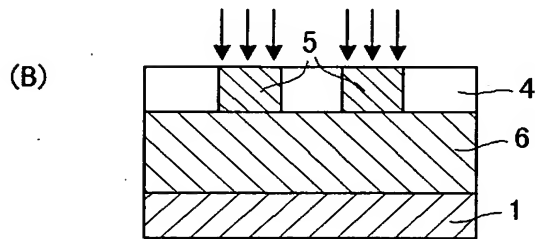
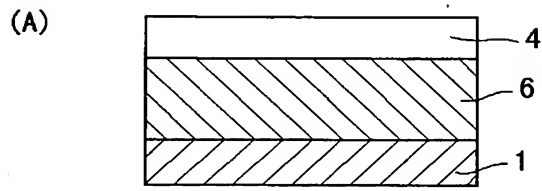
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



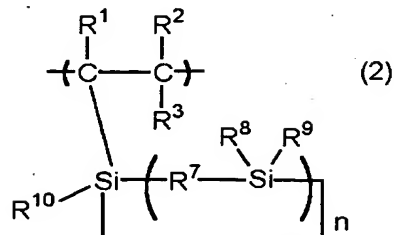
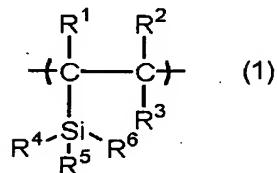


【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位を含む珪素含有高分子化合物。

【化１】



（ $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素原子、又はアルキル基、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ はアルキル基、ハロアルキル基、又は珪素含有基、 $\text{R}^7$ は酸素原子、アルキレン基、又はアリーレン基である。 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ はアルキル基、フッ素化されたアルキル基、又はアリール基である。 $n$ は２～１０の整数である。）

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、３００nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名 信越化学工業株式会社